

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005年5月19日 (19.05.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/044945 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C09K 11/55 (74) 代理人: 黒田 博道 (KURODA, Hiromichi); 〒1020074 東京都千代田区九段南3丁目3番6号麹町ビル7階 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/016400
- (22) 国際出願日: 2004年11月5日 (05.11.2004) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2003-377414 2003年11月6日 (06.11.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 根本特殊化学株式会社 (NEMOTO & CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1670043 東京都杉並区上荻一丁目15番1号丸三ビル Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 平田 米一 (HIRATA, Yoneichi) [JP/JP]; 〒1670043 東京都杉並区上荻一丁目15番1号丸三ビル 根本特殊化学株式会社内 Tokyo (JP). 坂口 朋也 (SAKAGUCHI, Tomoya) [JP/JP]; 〒1670043 東京都杉並区上荻一丁目15番1号丸三ビル 根本特殊化学株式会社内 Tokyo (JP). 竹内 信義 (TAKEUCHI, Nobuyoshi) [JP/JP]; 〒1670043 東京都杉並区上荻一丁目15番1号丸三ビル 根本特殊化学株式会社内 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LIGHT STORING PHOSPHOR AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF

(54) 発明の名称: 蓄光性蛍光体及びその製造方法

(57) Abstract: A light storing phosphor which has a chemical composition satisfying the following formulae: $0.015 < \text{Eu}/(\text{Sr} + \text{Ba} + \text{Eu} + \text{Dy}) \leq 0.05$, $0.3 \leq \text{Dy}/\text{Eu} \leq 2$, $0.03 \leq \text{Ba}/(\text{Sr} + \text{Ba}) \leq 0.2$, and $2.1 \leq \text{Al}/(\text{Sr} + \text{Ba} + \text{Eu} + \text{Dy}) \leq 2.9$. The above light storing phosphor exhibits afterglow brightness characteristics superior to those of a conventional similar light storing phosphor based on strontium aluminate, even under an excitation condition of low illuminance, in particular, it is excellent in initial afterglow brightness characteristics and also excellent in afterglow brightness characteristics 60 to 90 minutes after excitation.

(57) 要約: 低照度の励起条件でも、従来の同種のアルミン酸ストロンチウム系蓄光性蛍光体に比べて優れた残光輝度特性を有する蓄光性蛍光体、特に初期の残光輝度特性に優れ、かつ励起後60分ないしは90分後の残光輝度特性にも優れる、下記の蓄光性蛍光体。 $0.015 < \text{Eu}/(\text{Sr} + \text{Ba} + \text{Eu} + \text{Dy}) \leq 0.05$, $0.3 \leq \text{Dy}/\text{Eu} \leq 2$, $0.03 \leq \text{Ba}/(\text{Sr} + \text{Ba}) \leq 0.2$, $2.1 \leq \text{Al}/(\text{Sr} + \text{Ba} + \text{Eu} + \text{Dy}) \leq 2.9$

明 細 書

蓄光性蛍光体及びその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は蓄光性蛍光体、特に低照度で励起されたときに、優れた残光特性を有する蓄光性蛍光体に関するものである。

背景技術

- [0002] 一般に蛍光体の残光時間は極めて短く、外部刺激を停止すると速やかにその発光は減衰するが、まれに紫外線等で刺激した後その刺激を停止した後もかなりの長時間(数10分から数時間)に渡り残光が肉眼で認められるものがあり、これらを通常の蛍光体とは区別して蓄光性蛍光体あるいは燐光体と呼んでいる。

この蓄光性蛍光体としては、CaS:Bi(紫青色発光)、CaSrS:Bi(青色発光)、ZnS:Cu(緑色発光)、ZnCdS:Cu(黄色一橙色発光)等の硫化物蛍光体が知られているが、これらのいずれの硫化物蛍光体も、化学的に不安定であったり、耐光性に劣ったり、またこの硫化亜鉛系蛍光体を夜光時計に用いる場合であっても、肉眼でその時刻を認識可能な残光時間は約30分から2時間程度であるなど実用面での問題点が多かった。

- [0003] そこで、出願人は、市販の硫化物系蛍光体に比べて遥かに長時間の残光特性を有し、更には化学的にも安定であり、かつ長期にわたり耐光性に優れる蓄光性蛍光体として、 MAl_2O_4 で表わされる化合物で、Mは、カルシウム、ストロンチウム、バリウムからなる群から選ばれる少なくとも1つ以上の金属元素からなる化合物を母結晶にした蓄光性蛍光体を発明し、特許を取得した(特許第2543825号公報参照。)。

この特許公報記載のアルミン酸塩系蓄光性蛍光体の発明により、従来の硫化物系蛍光体に比べて遥かに長時間の残光特性を有し、さらには酸化物系であることから化学的にも安定であり、かつ耐光性に優れる、様々な用途に適用可能な長残光の蓄光性蛍光体を提供することが可能となった。

発明の開示

- [0004] しかしながら、さらなる市場ニーズ、特に自動車トランクの脱出用リリースハンドルや

地下鉄、トンネル、船舶、航空機内などにおける避難誘導用安全標識など、低照度環境において使用するセーフティ用途のニーズが高まっており、より低照度での励起条件において、高い残光輝度特性が要求されてきている。

例えば、UL規格のUL924“Emergency Lighting and Power Equipment”においては、5ft-c(約54lx)で60分間励起という低照度条件が定められており、またISO規格のISO15370:2001

“Ships and marine technology・Low-location lighting on passenger ships・

Arrangement”においては、25lxで24時間励起という低照度条件が定められている。

[0005] さらに、前記UL924では、前記励起条件で励起し、90分経過後の残光輝度特性を判断基準として用いている。

本発明は、このような現状に鑑みなされたもので、低照度の励起条件でも、従来の同種のアルミン酸ストロンチウム系蓄光性蛍光体に比べて優れた残光輝度特性を有する蓄光性蛍光体、特に初期の残光輝度特性に優れ、かつ励起後60分ないしは90分後の残光輝度特性にも優れる蓄光性蛍光体およびその製造方法の提供を目的とする。

そこで、本発明者は、前述の現状に鑑み、前記特許公報記載のアルミン酸ストロンチウム系蓄光性蛍光体において、賦活剤であるユウロピウム(Eu)と共賦活剤であるジスプロシウム(Dy)の添加量の最適化をはかり、さらに、母結晶の構成元素であるストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、カルシウム(Ca)、アルミニウム(Al)の構成比の最適化をはかることにより、特に低照度で励起した時に、従来のアルミン酸ストロンチウム系蓄光性蛍光体と比べて、残光輝度特性に優れた蓄光性蛍光体を見出した。

[0006] (1)第1の発明

本発明のうち第1の発明に係る蓄光性蛍光体は、 MAl_2O_4 で表される化合物で、Mは、ストロンチウム(Sr)とバリウム(Ba)からなる化合物を母結晶にすると共に、賦活剤としてユウロピウム(Eu)を添加し、共賦活剤としてジスプロシウム(Dy)を添加しており、ユウロピウム(Eu)の添加量は、Mで表す金属元素とユウロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)のモル数の合計に対して、モル%で1.5%を超え5%以下であり、ジスプロシウム(Dy)の添加量はユウロピウム(Eu)に対するモル比で $0.3 \leq Dy/Eu \leq 2$

であり、アルミニウム(Al)の割合は、Mで表す金属元素とユウロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)のモル数の合計に対して、モル比で2.1以上2.9以下であり、Mに対するバリウムの割合は、モル比で $0.03 \leq \text{Ba} / (\text{Sr} + \text{Ba}) \leq 0.2$ であることを特徴としている。

- [0007] そして、まず賦活剤としてユウロピウム(Eu)を、Mで表す金属元素とユウロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)のモル数の合計に対して、モル%で1.5%を超え5%以下添加し、共賦活剤としてジスプロシウム(Dy)をユウロピウム(Eu)に対するモル比で $0.3 \leq \text{Dy} / \text{Eu} \leq 2$ 添加したことで、蛍光輝度特性ないしは初期残光輝度特性に寄与するユウロピウムの添加量が残光輝度特性に寄与するジスプロシウムの添加量に比べ増大し、最適化がはかれることにより、低照度励起条件による初期残光輝度特性が向上し、従来の蓄光性蛍光体に比べ優れた残光輝度特性を示す。

さらに、アルミニウム(Al)の割合を、Mで表す金属元素とユウロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)のモル数の合計に対して、モル比で2.1以上2.9以下とすると、アルミニウムの割合を化学量論比である2.0より増加させることにより、結晶構造に歪みが生じトラップが形成されやすくなるため、低照度励起条件による初期残光輝度特性が向上し、従来の蓄光性蛍光体に比べさらに優れた残光輝度特性を示す。

- [0008] さらに、Mに対するバリウムの割合を、モル比で $0.03 \leq \text{Ba} / (\text{Sr} + \text{Ba}) \leq 0.2$ としたため、ストロンチウムの一部をバリウムで置換することで結晶中に適度な歪が生じることによって、低照度励起条件による初期残光輝度特性および励起後60分後、90分後における残光輝度特性が向上し、従来の蓄光性蛍光体に比べ優れた初期残光輝度特性を示す。

ここで、まず賦活剤としてのユウロピウムの添加量が、Mで表す金属元素とユウロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)のモル数の合計に対するモル%で1.5%以下の場合では、ユウロピウムの添加量が少なく、初期残光輝度特性が十分に得られないため、従来の蓄光性蛍光体と同等か、それ以下の残光輝度特性となり好ましくない。さらに、5%を超える場合では、濃度消光により全体的に残光輝度が低下するため、低照度条件での初期残光輝度特性も低下する。よって、ユウロピウムの添加量は、1.5%を超え5%以下が最適である。

[0009] そして、共賦活剤としてのジスプロシウム(Dy)の添加量が、ユウロピウム(Eu)に対するモル比で0.3未満、すなわち $Dy/Eu < 0.3$ の場合では、優れた初期残光輝度特性を得るためには、残光輝度特性に寄与するジスプロシウム(Dy)の添加量がユウロピウム(Eu)の添加量に対して充分ではないため、望ましい初期残光輝度特性が得られない。また、ジスプロシウム(Dy)の添加量が、ユウロピウム(Eu)に対するモル比で2を超える、すなわち $2 < Dy/Eu$ の場合では、蛍光輝度特性ないしは初期残光輝度特性に寄与するユウロピウム(Eu)の添加量が残光輝度特性に寄与するジスプロシウム(Dy)の添加量に比べ充分ではないため、蛍光輝度特性や初期残光輝度特性が低下し、望ましい初期残光輝度特性が得られない。

[0010] そのため、賦活剤としてのユウロピウム(Eu)の添加量は、Mで表す金属元素とユウロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)のモル数の合計に対するモル%で1.5%を超え5%以下であり、さらに共賦活剤としてのジスプロシウム(Dy)の添加量は、ユウロピウム(Eu)に対するモル比で $0.3 \leq Dy/Eu \leq 2$ であることで、低照度励起条件による初期残光輝度特性が向上し、従来の蓄光性蛍光体に比べ優れた初期残光輝度特性を有する蓄光性蛍光体が得られる。

また、アルミニウム(Al)の割合を、Mで表す金属元素とユウロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)のモル数の合計に対して、モル比で2.1未満、すなわち $Al/(M+Eu+Dy) < 2.1$ とした場合には、化学量論比である2.0とほぼ等しいかそれ以下であるため、その残光輝度特性は従来の蓄光性蛍光体とほぼ同等か、または低下する。また、同じくモル比で2.9を超える、すなわち $2.9 < Al/(M+Eu+Dy)$ とした場合には、副生成物の発生する割合が増加するとともに輝度が低下するため好ましくない。

[0011] そのため、アルミニウム(Al)の割合を、Mで表す金属元素とユウロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)のモル数の合計に対して、モル比で2.1以上2.9以下としたことで、低照度励起条件による初期残光輝度特性が向上し、従来の蓄光性蛍光体に比べさらに優れた残光輝度特性を有する蓄光性蛍光体が得られる。

さらに、バリウム(Ba)の割合を、Mに対するモル比で0.03未満、すなわち $Ba/(Sr+Ba) < 0.03$ とした場合は、バリウム(Ba)の割合が少なすぎるため結晶中に適度な歪がおき

にくく効果がない。また、Mに対するモル比で0.2を超える、すなわち $0.2 < \text{Ba}/(\text{Sr} + \text{Ba})$ とした場合では、相対的にストロンチウムの割合が減少し、全体的な輝度の低下がおこるため好ましくない。

- [0012] そのため、Mに対するバリウムの割合が、モル比で $0.03 \leq \text{Ba}/(\text{Sr} + \text{Ba}) \leq 0.2$ であることにより、低照度励起条件による初期残光輝度特性が向上し、かつ励起後60分ないしは90分後の残光輝度特性が向上した、従来の蓄光性蛍光体に比べ優れた残光輝度特性を有する蓄光性蛍光体が得られる。

この第1の発明に係る蓄光性蛍光体によれば、蛍光輝度特性ないしは初期残光輝度特性に寄与するユウロピウムの添加量が残光輝度特性に寄与するジスプロシウムの添加量に比べ増大し最適化がはかられ、またアルミニウムの割合を化学量論比である2.0より増加させることにより、結晶構造に歪みが生じ、さらにストロンチウムの一部をバリウムで置換することで結晶中に適度な歪が生ずるため、低照度励起条件による残光輝度特性が向上し、かつ励起後60分後ないし90分後における残光輝度特性が向上し、従来の蓄光性蛍光体に比べ優れた残光輝度特性を得ることができる。

- [0013] (2) 第2の発明

本発明のうち第2の発明に係る蓄光性蛍光体は、 MAl_2O_4 で表される化合物で、Mは、ストロンチウム(Sr)とカルシウム(Ca)からなる化合物を母結晶にすると共に、賦活剤としてユウロピウム(Eu)を添加し、共賦活剤としてジスプロシウム(Dy)を添加しており、ユウロピウム(Eu)の添加量は、Mで表す金属元素とユウロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)のモル数の合計に対して、モル%で1.5%を超え5%以下であり、ジスプロシウム(Dy)の添加量はユウロピウム(Eu)に対するモル比で $0.3 \leq \text{Dy}/\text{Eu} \leq 2$ であり、アルミニウム(Al)の割合は、Mで表す金属元素とユウロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)のモル数の合計に対して、モル比で2.1以上2.9以下であり、Mに対するカルシウムの割合は、モル比で $0.005 \leq \text{Ca}/(\text{Sr} + \text{Ca}) \leq 0.1$ であることを特徴としている。

- [0014] そして、まず賦活剤としてユウロピウム(Eu)を、Mで表す金属元素とユウロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)のモル数の合計に対して、モル%で1.5%を超え5%以下添加し、共賦活剤としてジスプロシウム(Dy)をユウロピウム(Eu)に対するモル比で0

. $3 \leq \text{Dy}/\text{Eu} \leq 2$ 添加したことで、蛍光輝度特性ないしは初期残光輝度特性に寄与するユウロピウムの添加量が残光輝度特性に寄与するジスプロシウムの添加量に比べ増大し、最適化がはかれることにより、低照度励起条件による初期残光輝度特性が向上し、従来の蓄光性蛍光体に比べ優れた残光輝度特性を示す。

さらに、アルミニウム(Al)の割合を、Mで表す金属元素とユウロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)のモル数の合計に対して、モル比で2.1以上2.9以下とすると、アルミニウムの割合を化学量論比である2.0より増加させることにより、結晶構造に歪みが生じトラップが形成されやすくなるため、低照度励起条件による初期残光輝度特性が向上し、従来の蓄光性蛍光体に比べさらに優れた残光輝度特性を示す。

[0015] さらに、Mに対するカルシウムの割合を、モル比で $0.005 \leq \text{Ca}/(\text{Sr} + \text{Ca}) \leq 0.1$ としたため、ストロンチウムの一部をカルシウムで置換することで結晶中に適度な歪が生じることによって、低照度励起条件による初期残光輝度特性等が向上し、従来の蓄光性蛍光体に比べ優れた初期残光輝度特性を示す。

ここで、まず賦活剤としてのユウロピウムの添加量が、Mで表す金属元素とユウロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)のモル数の合計に対するモル%で1.5%以下の場合では、ユウロピウムの添加量が少なく、初期残光輝度特性が十分に得られないため、従来の蓄光性蛍光体と同等か、それ以下の残光輝度特性となり好ましくない。さらに、5%を超える場合では、濃度消光により全体的に残光輝度が低下するため、低照度条件での初期残光輝度特性も低下する。よって、ユウロピウムの添加量は、1.5%を超え5%以下が最適である。

[0016] そして、共賦活剤としてのジスプロシウムの添加量が、ユウロピウムに対するモル比で0.3未満、すなわち $\text{Dy}/\text{Eu} < 0.3$ の場合では、優れた初期残光輝度特性を得るためには、残光輝度特性に寄与するジスプロシウムの添加量がユウロピウムの添加量に対して充分ではないため、望ましい初期残光輝度特性が得られない。また、ジスプロシウムの添加量が、ユウロピウムに対するモル比で2を超える、すなわち $2 < \text{Dy}/\text{Eu}$ の場合では、蛍光輝度特性ないしは初期残光輝度特性に寄与するユウロピウムの添加量が残光輝度特性に寄与するジスプロシウムの添加量に比べ充分ではないため、蛍光輝度特性や初期残光輝度特性が低下し、望ましい初期残光輝度特性

が得られない。

- [0017] そのため、賦活剤としてのユウロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)のモル数の合計に対するモル%で1. 5%を超え5%以下であり、さらに共賦活剤としてのジスプロシウムの添加量は、ユウロピウムに対するモル比で $0.3 \leq Dy/Eu \leq 2$ であることで、低照度励起条件による初期残光輝度特性が向上し、従来の蓄光性蛍光体に比べ優れた初期残光輝度特性を有する蓄光性蛍光体を得られる。

また、アルミニウム(Al)の割合を、Mで表す金属元素とユウロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)のモル数の合計に対して、モル比で2. 1未満、すなわち $Al/(M+Eu+Dy) < 2.1$ とした場合には、化学量論比である2. 0とほぼ等しいかそれ以下であるため、その残光輝度特性は従来の蓄光性蛍光体とほぼ同等か、または低下する。また、同じくモル比で2. 9を超える、すなわち $2.9 < Al/(M+Eu+Dy)$ とした場合には、副生成物の発生する割合が増加するとともに輝度が低下するため好ましくない。

- [0018] そのため、アルミニウム(Al)の割合を、Mで表す金属元素とユウロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)のモル数の合計に対して、モル比で2. 1以上2. 9以下としたことで、低照度励起条件による初期残光輝度特性が向上し、従来の蓄光性蛍光体に比べさらに優れた残光輝度特性を有する蓄光性蛍光体を得られる。

さらに、カルシウムの割合を、Mに対するモル比で0. 005未満、すなわち $Ca/(Sr+Ca) < 0.005$ とした場合は、カルシウムの割合が少なすぎるため結晶中に適度な歪がおきにくく効果がない。また、Mに対するモル比で0. 1を超える、すなわち $0.1 < Ca/(Sr+Ca)$ とした場合では、アルミン酸カルシウム($CaAl_2O_4$)等が副生し、また相対的にストロンチウムの割合が減少し、全体的な輝度の低下がおこるため好ましくない。

- [0019] そのため、Mに対するカルシウムの割合が、モル比で $0.005 \leq Ca/(Sr+Ca) \leq 0.1$ であることにより、低照度励起条件による初期残光輝度特性等が向上し、従来の蓄光性蛍光体に比べ優れた残光輝度特性を有する蓄光性蛍光体を得られる。

この第2の発明に係る蓄光性蛍光体によれば、蛍光輝度特性ないしは初期残光輝

度特性に寄与するユウロピウムの添加量が残光輝度特性に寄与するジスプロシウムの添加量に比べ増大し最適化がはかられ、またアルミニウムの割合を化学量論比である2.0より増加させることにより、結晶構造に歪みが生じ、さらにストロンチウムの一部をカルシウムで置換することで結晶中に適度な歪が生ずるため、低照度励起条件による残光輝度特性等が向上し、従来の蓄光性蛍光体に比べ優れた残光輝度特性を得ることができる。

[0020] (3) 第3の発明

本発明のうち第3の発明に係る蓄光性蛍光体は、 MAI_2O_4 で表される化合物で、Mは、ストロンチウム(Sr)とバリウム(Ba)とカルシウム(Ca)とからなる化合物を母結晶にすると共に、賦活剤としてユウロピウム(Eu)を添加し、共賦活剤としてジスプロシウム(Dy)を添加しており、ユウロピウム(Eu)の添加量は、Mで表す金属元素とユウロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)のモル数の合計に対して、モル%で1.5%を超え5%以下であり、ジスプロシウム(Dy)の添加量はユウロピウム(Eu)に対するモル比で $0.3 \leq Dy/Eu \leq 2$ であり、アルミニウム(Al)の割合は、Mで表す金属元素とユウロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)のモル数の合計に対して、モル比で2.1以上2.9以下であり、Mに対するバリウムの割合は、モル比で $0.03 \leq Ba/(Sr+Ba+Ca) \leq 0.145$ であり、Mに対するカルシウムの割合は、モル比で $0.005 \leq Ca/(Sr+Ba+Ca) \leq 0.05$ であり、かつMに対するバリウムとカルシウムの割合の合計は、モル比で $0.035 \leq (Ba+Ca)/(Sr+Ba+Ca) \leq 0.15$ であることを特徴としている。

[0021] そして、まず賦活剤としてユウロピウム(Eu)を、Mで表す金属元素とユウロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)のモル数の合計に対して、モル%で1.5%を超え5%以下添加し、共賦活剤としてジスプロシウム(Dy)をユウロピウム(Eu)に対するモル比で $0.3 \leq Dy/Eu \leq 2$ 添加したことで、蛍光輝度特性ないしは初期残光輝度特性に寄与するユウロピウムの添加量が残光輝度特性に寄与するジスプロシウムの添加量に比べ増大し、最適化がはかられることにより、低照度励起条件による初期残光輝度特性が向上し、従来の蓄光性蛍光体に比べ優れた残光輝度特性を示す。

さらに、アルミニウム(Al)の割合を、Mで表す金属元素とユウロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)のモル数の合計に対して、モル比で2.1以上2.9以下とすると、アルミ

ニウムの割合を化学量論比である2.0より増加させることにより、結晶構造に歪みが生じトラップが形成されやすくなるため、低照度励起条件による初期残光輝度特性が向上し、従来の蓄光性蛍光体に比べさらに優れた残光輝度特性を示す。

- [0022] さらに、Mに対するバリウムの割合を、モル比で $0.03 \leq \text{Ba} / (\text{Sr} + \text{Ba} + \text{Ca}) \leq 0.145$ とし、Mに対するカルシウムの割合を、モル比で $0.005 \leq \text{Ca} / (\text{Sr} + \text{Ba} + \text{Ca}) \leq 0.05$ とし、かつMに対するバリウムとカルシウムの割合の合計を $0.035 \leq (\text{Ba} + \text{Ca}) / (\text{Sr} + \text{Ba} + \text{Ca}) \leq 0.15$ としたため、ストロンチウムの一部をバリウムおよびカルシウムで置換することで結晶中に適度な歪が生じることによって、低照度励起条件による初期残光輝度特性が向上し、従来の蓄光性蛍光体に比べ優れた初期残光輝度特性を示す。

ここで、まず賦活剤としてのユウロピウムの添加量が、Mで表す金属元素とユウロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)のモル数の合計に対するモル%で1.5%以下の場合では、ユウロピウムの添加量が少なく、初期残光輝度特性が十分に得られないため、従来の蓄光性蛍光体と同等か、それ以下の残光輝度特性となり好ましくない。さらに、5%を超える場合では、濃度消光により全体的に残光輝度が低下するため、低照度条件での初期残光輝度特性も低下する。よって、ユウロピウムの添加量は、1.5%を超え5%以下が最適である。

- [0023] そして、共賦活剤としてのジスプロシウムの添加量が、ユウロピウムに対するモル比で0.3未満、すなわち $\text{Dy} / \text{Eu} < 0.3$ の場合では、優れた初期残光輝度特性を得るためには、残光輝度特性に寄与するジスプロシウムの添加量がユウロピウムの添加量に対して充分ではないため、望ましい初期残光輝度特性が得られない。また、ジスプロシウムの

添加量が、ユウロピウムに対するモル比で2を超える、すなわち $2 < \text{Dy} / \text{Eu}$ の場合では、蛍光輝度特性ないしは初期残光輝度特性に寄与するユウロピウムの添加量が残光輝度特性に寄与するジスプロシウムの添加量に比べ充分ではないため、蛍光輝度特性や初期残光輝度特性が低下し、望ましい初期残光輝度特性が得られない。

- [0024] そのため、賦活剤としてのユウロピウムの添加量は、Mで表す金属元素とユウロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)のモル数の合計に対するモル%で1.5%を超え5%

以下であり、さらに共賦活剤としてのジスプロシウム(Dy)の添加量は、ユウロピウムに対するモル比で $0.3 \leq Dy/Eu \leq 2$ であることで、低照度励起条件による初期残光輝度特性が向上し、従来の蓄光性蛍光体に比べ優れた初期残光輝度特性を有する蓄光性蛍光体が得られる。

また、アルミニウム(Al)の割合を、Mで表す金属元素とユウロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)のモル数の合計に対して、モル比で2.1未満、すなわち $Al/(M+Eu+Dy) < 2.1$ とした場合には、化学量論比である2.0とほぼ等しいかそれ以下であるため、その残光輝度特性は従来の蓄光性蛍光体とほぼ同等か、または低下する。また、同じくモル比で2.9を超える、すなわち $2.9 < Al/(M+Eu+Dy)$ とした場合には、副生成物の発生する割合が増加するとともに輝度が低下するため好ましくない。

[0025] そのため、アルミニウム(Al)の割合を、Mで表す金属元素とユウロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)のモル数の合計に対して、モル比で2.1以上2.9以下としたことで、低照度励起条件による初期残光輝度特性が向上し、従来の蓄光性蛍光体に比べさらに優れた残光輝度特性を有する蓄光性蛍光体が得られる。

さらに、バリウムの割合を、Mに対するモル比で0.03未満、すなわち $Ba/(Sr+Ba+Ca) < 0.03$ とした場合は、バリウムの割合が少なすぎるため結晶中に適度な歪がおきにくく効果がない。同じく、カルシウムの割合を、Mに対するモル比で0.005未満、すなわち $Ca/(Sr+Ba+Ca) < 0.005$ とした場合は、カルシウムによって得られる効果がない。また、Mに対するモル比で0.05を超える、すなわち $0.05 < Ca/(Sr+Ba+Ca)$ とした場合では、アルミン酸カルシウム($CaAl_2O_4$)等が副生するなどして、全体的な輝度の低下がおこるため好ましくない。

[0026] 一方、上記条件に加えて、また、Mに対するバリウムおよびカルシウムのモル比の合計が0.15を超える、すなわち $0.15 < (Ba+Ca)/(Sr+Ba+Ca)$ とした場合では、相対的にストロンチウムの割合が減少し、全体的な輝度の低下がおこるため好ましくない。

そのため、Mに対するバリウムの割合が、モル比で $0.03 \leq Ba/(Sr+Ba+Ca) \leq 0.145$ であり、 $0.005 \leq Ca/(Sr+Ba+Ca) \leq 0.05$ であり、かつMに対するバリ

ウムおよびカルシウムの割合の合計が、モル比で $0.035 \leq (\text{Ba} + \text{Ca}) / (\text{Sr} + \text{Ba} + \text{Ca}) \leq 0.15$ であることによって、低照度励起条件による初期残光輝度特性等が向上し、従来の蓄光性蛍光体に比べ優れた残光輝度特性を有する蓄光性蛍光体が得られる。

[0027] この第3の発明に係る蓄光性蛍光体によれば、蛍光輝度特性ないしは初期残光輝度特性に寄与するユウロピウムの添加量が残光輝度特性に寄与するジスプロシウムの添加量に比べ増大し最適化がはかられ、またアルミニウムの割合を化学量論比である2.0より増加させることにより、結晶構造に歪みが生じ、さらにストロンチウムの一部をバリウムおよびカルシウムで置換することで結晶中に適度な歪が生ずるため、低照度励起条件による残光輝度特性等が向上し、従来の蓄光性蛍光体に比べ優れた残光輝度特性を得ることができる。

(4) 第4の発明

本発明のうち第4の発明に係るアルカリ土類金属アルミン酸塩蓄光性蛍光体の製造方法は、アルミニウム(Al)化合物と、ストロンチウム(Sr)化合物と、バリウム化合物(Ba)と、ユウロピウム(Eu)化合物と、ジスプロシウム(Dy)化合物とを各元素が下記のモル比になるように混合し、還元雰囲気中にて焼成し、その後冷却、粉碎したことを特徴としている。

[0028] $0.015 < \text{Eu} / (\text{Sr} + \text{Ba} + \text{Eu} + \text{Dy}) \leq 0.05$ 、
 $0.3 \leq \text{Dy} / \text{Eu} \leq 2$ 、
 $0.03 \leq \text{Ba} / (\text{Sr} + \text{Ba}) \leq 0.2$ 、
 $2.1 \leq \text{Al} / (\text{Sr} + \text{Ba} + \text{Eu} + \text{Dy}) \leq 2.9$

この第4の発明に係るアルカリ土類金属アルミン酸塩蓄光性蛍光体の製造方法によれば、低照度励起条件による初期残光輝度特性が向上し、従来の蓄光性蛍光体に比べより優れた残光輝度特性を有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蓄光性蛍光体を製造できる。

(5) 第5の発明

本発明のうち第5の発明に係るアルカリ土類金属アルミン酸塩蓄光性蛍光体の製造方法は、アルミニウム(Al)化合物と、ストロンチウム(Sr)化合物と、カルシウム化合

物(Ca)と、ユウロピウム(Eu)化合物と、ジスプロシウム(Dy)化合物とを各元素が下記のモル比になるように混合し、還元雰囲気中にて焼成し、その後冷却、粉碎したことを特徴としている。

[0029] $0.015 < \text{Eu} / (\text{Sr} + \text{Ca} + \text{Eu} + \text{Dy}) \leq 0.05$ 、

$0.3 \leq \text{Dy} / \text{Eu} \leq 2$ 、

$0.005 \leq \text{Ca} / (\text{Sr} + \text{Ca}) \leq 0.1$ 、

$2.1 \leq \text{Al} / (\text{Sr} + \text{Ca} + \text{Eu} + \text{Dy}) \leq 2.9$

この第5の発明に係るアルカリ土類金属アルミン酸塩蓄光性蛍光体の製造方法によれば、低照度励起条件による初期残光輝度特性が向上し、従来の蓄光性蛍光体に比べより優れた残光輝度特性を有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蓄光性蛍光体を製造できる。

(6) 第6の発明

本発明のうち第6の発明に係るアルカリ土類金属アルミン酸塩蓄光性蛍光体の製造方法は、アルミニウム(Al)化合物と、ストロンチウム(Sr)化合物と、バリウム(Ba)化合物と、カルシウム化合物(Ca)と、ユウロピウム(Eu)化合物と、ジスプロシウム(Dy)化合物とを各元素が下記のモル比になるように混合し、還元雰囲気中にて焼成し、その後冷却、粉碎したことを特徴としている。

[0030] $0.015 < \text{Eu} / (\text{Sr} + \text{Ba} + \text{Ca} + \text{Eu} + \text{Dy}) \leq 0.05$ 、

$0.3 \leq \text{Dy} / \text{Eu} \leq 2$ 、

$0.03 \leq \text{Ba} / (\text{Sr} + \text{Ba} + \text{Ca}) \leq 0.145$ 、

$0.005 \leq \text{Ca} / (\text{Sr} + \text{Ba} + \text{Ca}) \leq 0.05$ 、

$0.035 \leq (\text{Ba} + \text{Ca}) / (\text{Sr} + \text{Ba} + \text{Ca}) \leq 0.15$ 、

$2.1 \leq \text{Al} / (\text{Sr} + \text{Ba} + \text{Ca} + \text{Eu} + \text{Dy}) \leq 2.9$

この第6の発明に係るアルカリ土類金属アルミン酸塩蓄光性蛍光体の製造方法によれば、低照度励起条件による初期残光輝度特性が向上し、従来の蓄光性蛍光体に比べより優れた残光輝度特性を有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蓄光性蛍光体を製造できる。

[0031] (7) 第7の発明

本発明のうち第7の発明に係るアルカリ土類金属アルミン酸塩蓄光性蛍光体の製造方法は、前記第4、第5または第6の発明に係るアルカリ土類金属アルミン酸塩蓄光性蛍光体の製造方法において、原料中に、フラックスとしてホウ素化合物を添加し焼成することを特徴としている。そして、原料中に、フラックスとしてホウ素化合物を添加し焼成することで、低い焼成温度でも優れたアルカリ土類金属元素アルミン酸塩蓄光性蛍光体を製造できる。なお、ホウ素化合物としては例えばホウ酸(H_3BO_3)が好適に用いられるが、ホウ酸に限らずホウ素化合物であれば同様の効果が得られる。また、添加するホウ素化合物の量としては、原料の総質量に対して0.01〜10%程度添加するのが良く、より好ましくは、0.5〜3%程度である。

[0032] ここで、添加するホウ素化合物の量が、原料の総質量に対して10%を超える場合では、焼成物が硬く焼結してしまうため、粉碎が困難となり、また粉碎による輝度の低下がおこってしまう。このため、添加するホウ素化合物の量は原料の総質量に対して0.01〜10%が好ましい。

この第7の発明に係るアルカリ土類金属アルミン酸塩蓄光性蛍光体の製造方法によれば、前記第4、第5または第6の発明に係るアルカリ土類金属アルミン酸塩蓄光性蛍光体の製造方法において、低い焼成温度でも優れたアルカリ土類金属元素アルミン酸塩蓄光性蛍光体を製造できる。

図面の簡単な説明

[0033] [図1]試料1-(4)の粒度分布を示した図である。

[図2]試料2-(9)の粉末X線回折図形である。

[図3]試料3-(7)の粉末X線回折図形である。

発明を実施するための最良の形態

[0034] 以下、本発明の一実施の形態における蓄光性蛍光体を製造する工程を説明する。

まず、Mで表す金属元素としてのストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)およびカルシウム(Ca)の原料として例えばそれぞれ炭酸ストロンチウム(SrCO_3)、炭酸バリウム(BaCO_3)および炭酸カルシウム(CaCO_3)に、賦活剤としてのユウロピウム(Eu)の原料として酸化ユウロピウム(Eu_2O_3)を添加し、共賦活剤としてのジスプロシウム(Dy)の原料として酸化ジスプロシウム(Dy_2O_3)を添加する。このときのユウロピウム(Eu)の添加

量は、Mで表す金属元素とユウロピウムとジスプロシウムのモル数の合計に対するモル％で1.5％を超え5％以下であり、ジスプロシウム(Dy)の添加量は、ユウロピウム(Eu)に対するモル比で0.3以上2以下である。さらに、アルミニウム(Al)の原料として例えばアルミナ(Al_2O_3)をストロンチウム、バリウム、カルシウム、ユウロピウムおよびジスプロシウムのモル数の和に対して、アルミニウムのモル比で2.1以上2.9以下になるように加え、フラックスとしてのホウ素化合物として例えばホウ酸(H_3BO_3)を原料の総質量に対して0.01〜10％程度添加し、ボールミル等を用いて十分に混合する。この混合物を還元雰囲気中例えば窒素-水素混合ガス気流中で、例えば約1300℃から1500℃の焼成温度で、約1時間から6時間の間焼成を行い、その後室温まで約1時間から6時間かけて冷却する。得られた焼成物を粉砕し篩分して、所定の粒径の蓄光性蛍光体を得る。

[0035] なおこのとき、添加する賦活剤としてのユウロピウム(Eu)の添加量とは、金属元素Mと賦活剤ユウロピウム(Eu)と共賦活剤ジスプロシウム(Dy)の各々の元素のモル数の合計に対するモル％で表され、例えば、Mで表す金属元素がストロンチウムおよびバリウムの場合であって、ストロンチウムとバリウムのモル数の合計に対するバリウムのモル比を0.1とし、ユウロピウムを3モル％添加、ジスプロシウムを1.5モル％添加する場合は、ストロンチウム元素が0.8595モル、バリウム元素が0.0955モル、ユウロピウム元素が0.03モル、ジスプロシウム元素が0.015モルとなるように、各々の元素の化合物を配合する。これにより、各々の元素のモル数の合計1に対して、ユウロピウムの量はモル％で3％、ジスプロシウムの量はモル比で1.5％となり、またストロンチウムとバリウムのモル数の合計に対するバリウムのモル比は0.1となる。

[0036] また、上記実施の形態では、フラックスとしてホウ素化合物を用いて焼成したが、焼成温度が反応に要する温度に対して十分に高温であれば、例えば1450℃程度であれば、フラックスを用いずに焼成してもよく、この場合得られた焼成物の凝集は弱く、粉砕が容易となるため、粉砕による輝度低下を低減できる。

なお、本願発明におけるMで表す金属元素は、実質的にストロンチウムとバリウム、ストロンチウムとカルシウム、またはストロンチウムとバリウムとカルシウムとから構成されていればよく、これらの元素の他に微量の別の元素が含まれていたとしても、本願

発明の範囲に含まれる。

[0037] (1) 実施例1

次に、上記一実施の形態の実施例として、Mで表す金属元素がストロンチウム(Sr)およびバリウム(Ba)である場合を説明する。

まず始めに、ユウロピウム(Eu)およびジスプロシウム(Dy)の添加量と、初期残光輝度特性との関係を説明する。

まず、ストロンチウム(Sr)の原料として炭酸ストロンチウム(SrCO_3) 128.88g (0. 873モル)に、バリウム(Ba)の原料として炭酸バリウム(BaCO_3)を19.14g (0. 097モル)に加え、さらに賦活剤としてのユウロピウムの原料として酸化ユウロピウム(Eu_2O_3)を3.52g (Euとして0. 02モル)添加し、共賦活剤としてのジスプロシウム(Dy)の原料として酸化ジスプロシウム(Dy_2O_3)を1.86g (Dyとして0. 01モル)添加し、さらにアルミニウム原料としてのアルミナ(Al_2O_3)を117.26g (Alとして2. 3モル、すなわち $\text{Al}/(\text{Sr}+\text{Eu}+\text{Dy})=2. 3$)に加え、さらにフラックスとしてのホウ素(B)化合物としてホウ酸(H_3BO_3)を3. 2g (すなわち原料に対して1. 2質量%)添加し、ボールミルを用いて十分に混合する。この混合物を還元雰囲気中として窒素97%-水素3%混合ガス気流中で、1350℃の焼成温度で4時間焼成を行い、その後室温まで約1時間かけて冷却する。得られた焼成物を粉碎し篩分し# 250メッシュを通過したものを蓄光性蛍光体の試料1-(3)とした。この試料1-(3)は、ストロンチウムが0. 873モル、バリウムが0. 097モルで、ストロンチウムとバリウムのモル数の合計0. 97モルに対するストロンチウムのモル比は0. 9、バリウムのモル比は0. 1となる。さらに、ストロンチウム、バリウム、ユウロピウム、ジスプロシウムの合計に対するユウロピウムの添加量が2モル%、同じくジスプロシウムの添加量が1モル%であり、ユウロピウムに対するジスプロシウムのモル比、すなわち Dy/Eu は0. 5である。また、アルミニウムのモル比、すなわち $\text{Al}/(\text{Sr}+\text{Eu}+\text{Dy})$ は、化学量論比2. 0を超えた2. 3である。

[0038] 同様にして、ユウロピウムに対するジスプロシウムのモル比、すなわち Dy/Eu を0. 5に固定して、ストロンチウム(Sr)とバリウム(Ba)とユウロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)のモル数の合計に対するユウロピウムの添加量を表1に示すように0. 01から0. 07の範囲で変化させた蓄光性蛍光体を作成し、それぞれ試料1-(1)、試料1-(2)

)、試料1-(4)ないし試料1-(6)として得た。さらに、比較例としては、従来のアルミン酸塩系蓄光性蛍光体として、特許文献1の実施形態の一つである蓄光性蛍光体「N夜光/LumiNova」G-300M(ロットNo. DM-092、根本特殊化学株式会社)を比較例1とした。なお、試料1-(4)についてレーザ回折式粒度分布測定装置(SALD-2100株式会社島津製作所)で粒度分布を測定した。これを図1に示す。

[0039] [表1]

条件	$M = S r + B a$ ($S r = 0.9$ 、 $B a = 0.1$) $(M + E u + D y) = 1$ モル $A l / (M + E u + D y) : 2.3$		
試料	$E u / (M + E u + D y)$ (モル比)	$D y / (M + E u + D y)$ (モル比)	$D y / E u$
試料1-(1)	0.01	0.005	0.5
試料1-(2)	0.015	0.0075	0.5
試料1-(3)	0.02	0.01	0.5
試料1-(4)	0.03	0.015	0.5
試料1-(5)	0.05	0.025	0.5
試料1-(6)	0.07	0.035	0.5

次に、これら試料1-(1)ないし試料1-(6)および比較例1の残光輝度特性を調べた。各試料粉末をアルミニウム製試料容器に充填し、あらかじめ暗所にて120℃で約2時間加熱することで残光を消去した後、色温度が4200Kである蛍光ランプにより54lxの明るさで60分間励起、すなわち低照度条件で励起し、その後の残光を輝度計(色度輝度計BM-5A トプコン株式会社)を用いて計測した。その結果を、比較例1の残光輝度を1とした場合の相対輝度として表2に示す。

[0040] [表2]

励起条件	F L (4200K)、54 lx、60分間				
試料	残光輝度特性(相対値、比較例1=1.0として)				
	5分後	10分後	20分後	60分後	90分後
比較例1	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
試料1-(1)	1.62	1.70	1.74	1.93	1.85
試料1-(2)	1.82	1.89	1.96	2.19	1.94
試料1-(3)	1.89	1.98	2.09	2.48	2.53
試料1-(4)	2.00	2.12	2.23	2.76	2.81
試料1-(5)	1.89	1.98	2.09	2.48	2.53
試料1-(6)	1.69	1.57	1.43	1.52	1.23

これら表2に示す結果より、試料1-(3)ないし試料1-(5)すなわちユウロピウムの添加量が2モル%ないし5モル%の条件において比較例1に比べて残光輝度特性、特に初期の5分後の残光輝度特性が、比較例1に比べていずれも1.7倍程度をこえて優れており、なおかつ90分後の残光輝度特性が、比較例1に比べていずれも2倍程度をこえて優れていることがわかる。さらに、試料1-(4)すなわちユウロピウムの添加量が3モル%の条件において、5分後の残光輝度特性が比較例1と比べて2倍であり、かつ90分後の残光輝度特性が比較例1と比べて2.81倍となっており、より好ましい優れた残光輝度特性を有していることがわかる。

[0041] しかし、試料1-(6)すなわちユウロピウムの添加量が5モル%を超え7モル%の条件では、濃度消光により輝度全体が低下してしまい、特に90分後の残光輝度特性は比較例1の1.23倍程度と低下している。

また、試料1-(2)すなわちユウロピウムの添加量が1.5モル%の条件では、5分後の残光輝度特性が比較例1に比べて1.82倍と好ましいものの、90分後の残光輝度特性が比較例1に比べて1.94倍となっており、期待値の2倍を僅かに下回っている。

さらに、試料1-(1)すなわちユウロピウムの添加量が1モル%の条件では、輝度全体が低下している。

[0042] これらの結果より、低照度条件で励起した場合において、ユウロピウムに対するジス

プロシウムを0.5に固定したとき、ユウロピウムの添加量が1.5モル%を超え5モル%以下である場合において、従来例に比べ優れた残光輝度特性となることがわかる。

次に、ジスプロシウムとユウロピウムの添加量の比(Dy/Eu)を変化させた場合の、初期残光輝度特性の変化を説明する。

表2に示す結果より好適であった試料1-(4)の条件、すなわちストロンチウム、バリウム、ユウロピウムおよびジスプロシウムの合計に対するユウロピウムの添加量が3モル%、ユウロピウムに対するジスプロシウムの比(Dy/Eu)が0.5である条件を中心に、ユウロピウムの添加量を3モル%に固定し、Dy/Euの値を表3に示すように0.1から2.5の範囲でそれぞれ変化させて、その他の条件は試料1-(3)と同様な製造条件にて蓄光性蛍光体を作成し、それぞれ試料1-(7)ないし試料1-(14)として得た。

[0043] [表3]

	$M = Sr + Ba$ ($Sr = 0.9$, $Ba = 0.1$) $(M + Eu + Dy) = 1$ モル $Al / (M + Eu + Dy) : 2.3$		
試料	$Eu / (M + Eu + Dy)$ (モル比)	$Dy / (M + Eu + Dy)$ (モル比)	Dy / Eu
試料1-(7)	0.03	0.003	0.1
試料1-(8)	0.03	0.006	0.2
試料1-(9)	0.03	0.009	0.3
試料1-(10)	0.03	0.012	0.4
試料1-(4)	0.03	0.015	0.5
試料1-(11)	0.03	0.03	1
試料1-(12)	0.03	0.045	1.5
試料1-(13)	0.03	0.06	2
試料1-(14)	0.03	0.075	2.5

これら試料1-(7)ないし試料1-(14)について、試料1-(1)と同様に、低照度条件(4200K蛍光ランプ/54lx/60分間)で励起し残光輝度特性を調べた。その結果を、比較例1および試料1-(4)とともに、比較例1の残光輝度を1とした場合の相対

輝度として表4に示す。

[0044] [表4]

励起条件	F L (4200K)、5 4 1 x、6 0 分間				
試料	残光輝度特性(相対値、比較例1=1.0として)				
	5分後	10分後	20分後	60分後	90分後
比較例1	1. 0 0	1. 0 0	1. 0 0	1. 0 0	1. 0 0
試料1-(7)	1. 4 9	1. 3 8	1. 2 7	1. 1 7	1. 0 4
試料1-(8)	1. 6 5	1. 5 1	1. 4 9	1. 5 2	1. 3 0
試料1-(9)	1. 7 5	1. 7 8	1. 8 3	2. 1 0	2. 0 1
試料1-(10)	1. 8 7	1. 9 5	2. 0 9	2. 5 2	2. 6 0
試料1-(4)	2. 0 0	2. 1 2	2. 2 3	2. 7 6	2. 8 1
試料1-(11)	1. 9 5	2. 0 6	2. 1 9	2. 5 9	2. 8 1
試料1-(12)	1. 9 3	2. 0 4	2. 1 7	2. 6 2	2. 7 9
試料1-(13)	1. 9 5	2. 0 6	2. 1 9	2. 5 9	2. 8 1
試料1-(14)	1. 5 2	1. 6 4	1. 7 2	2. 0 2	2. 0 8

これら、表4に示す結果より、試料1-(9)ないし試料1-(13)すなわちユウロピウムに対するジスプロシウムの比が0.3ないし2の範囲において比較例1に比べて残光輝度特性、特に初期の5分後の残光輝度特性が、比較例1に比べていずれも1.7倍程度をこえて優れており、なおかつ90分後の残光輝度特性が、比較例1に比べていずれも2倍程度をこえて優れていることがわかる。さらに、試料1-(4)、試料1-(11)ないし試料1-(13)すなわちユウロピウムに対するジスプロシウムの比が0.5以上2以下の範囲において、5分後の残光輝度特性が比較例1と比べて1.9倍以上であり、かつ90分後の残光輝度特性が比較例1と比べて略2.8倍となっており、より好ましい優れた残光輝度特性を有していることがわかる。しかし、試料1-(7)および試料1-(8)すなわちユウロピウムに対するジスプロシウムの比が0.1以上0.2以下では残光輝度特性に寄与するジスプロシウムの添加量がユウロピウムに比べて少なすぎるため、残光輝度特性が低下し、特に90分後の残光輝度が低下しているのがわかる。また試料1-(14)すなわちユウロピウムに対するジスプロシウムの比が2.5では、90分後の残光輝度特性は比較例1に比べて2倍以上あるが、蛍光輝度および初期残

光輝度に寄与するユウロピウムの添加量が残光輝度特性に寄与するジスプロシウムの量に比べて少なくなるため、初期の残光輝度特性が低下してしまう。

[0045] これらの結果より、低照度条件で励起した場合において、ユウロピウムの添加量を3モル%に固定したとき、ジスプロシウムとユウロピウムの比(Dy/Eu)が0.3以上2.0以下において、従来例に比べ優れた残光輝度特性となることがわかる。また、ユウロピウムの添加量を1.5%ないし5%としても同様の効果が得られることを確認した。

さらに、上記測定において好適であった試料1-(9)、試料1-(4)、試料1-(13)すなわちユウロピウムの添加量がそれぞれ3%であって、ジスプロシウムの添加量が0.9%、1.5%、6%である蓄光性蛍光体を、上記比較例1とともに低照度条件で励起するのではなく、通常光の条件下の一例としてD65標準光源により400lxの明るさで20分間励起し、同様に残光輝度特性を測定した。その結果を、比較例1の残光輝度を1とした場合の相対輝度として表5に示す。

[0046] [表5]

励起条件	D ₆₅ 標準光源、400lx、20分間				
試料	残光輝度特性(相対値、比較例1=1.0として)				
	5分後	10分後	20分後	60分後	90分後
比較例1	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
試料1-(9)	1.12	0.98	0.90	0.81	0.86
試料1-(4)	1.39	1.39	1.37	1.36	1.34
試料1-(13)	1.38	1.42	1.41	1.43	1.42

これら、表5に示す結果より、前期試料をD65標準光源にて400lxの明るさで20分間励起した場合、試料1-(9)においては比較例1と比べて残光輝度特性の向上は見られなかった。また、試料1-(4)、試料1-(13)においては比較例1と比べて残光輝度特性の向上が見られた。しかし、その効果は例えば励起5分後および90分後の残光輝度においていずれも比較例1の1.3倍ないし1.4倍程度であり、上記表4で示した同一試料を低照度条件(4200K蛍光ランプ/54lx/60分間)で励起した場合の励起5分後の残光輝度が、比較例1の約2倍、励起90分後の残光輝度が比較例1の約2.8倍という顕著な効果と比べると、小さな効果に留まっている。このことより

、少なくとも試料1-(9)、試料1-(4)、試料1-(13)の蓄光性蛍光体においては、通常光による励起条件(例えばD65標準光源/400lx/20分間)よりも、低照度条件(例えば4200K蛍光ランプ/54lx/60分間)において、より優れた残光輝度特性を有することがわかる。同様に通常光励起条件で、試料1-(2)、試料1-(3)、試料1-(10)ないし試料1-(12)の蓄光性蛍光体について確認したところ、いずれも試料1-(9)、試料1-(4)、試料1-(13)らと同様の傾向があることが確認された。

[0047] 以上、試料1-(1)ないし試料1-(14)の残光輝度測定結果より、ユウロピウム(Eu)の添加量をストロンチウム(Sr)とバリウム(Ba)とユウロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)のモル数の合計に対して、モル%で1.5%を超え5%以下とし、ジスプロシウム(Dy)の添加量をユウロピウム(Eu)に対するモル比で $0.3 \leq Dy/Eu \leq 2$ とすることにより、従来の蓄光性蛍光体に比べ、特に低照度条件で励起した場合において、特に初期残光輝度特性および励起後60分後ないし90分後の残光輝度特性において優れた残光輝度特性を有することがわかり、従来にない新たな特性を備えていることがわかる。

[0048] 次に、Mで表す金属元素がストロンチウム(Sr)およびバリウム(Ba)である場合における、Mで表す金属元素とユウロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)とのモル数の合計に対するアルミニウム(Al)のモル比と、残光輝度特性について説明する。

ストロンチウム(Sr)の原料として炭酸ストロンチウム($SrCO_3$)126.89g(0.8595モル)に、バリウム(Ba)の原料として炭酸バリウム($BaCO_3$)を18.85g(0.0955モル)加え、さらに賦活剤としてのユウロピウムの原料として酸化ユウロピウム(Eu_2O_3)を5.28g(Euとして0.03モル)添加し、共賦活剤としてのジスプロシウム(Dy)の原料として酸化ジスプロシウム(Dy_2O_3)を2.80g(Dyとして0.015モル)添加し、さらにアルミニウム原料としてのアルミナ(Al_2O_3)を104.51g(Alとして2.05モル、すなわち $Al/(Sr+Ba+Eu+Dy)=2.05$)加え、さらにフラックスとしてのホウ素(B)化合物としてホウ酸(H_3BO_3)を3.1g(すなわち原料に対して1.2質量%)添加し、ボールミルを用いて十分に混合する。この混合物を還元雰囲気中として窒素97%-水素3%混合ガス気流中で、1350℃の焼成温度で4時間焼成を行い、その後室温まで約1時間かけて冷却する。得られた焼成物を粉碎し篩分し#250メッシュを通過したものを蓄光性蛍

光体の試料2-(1)とした。この試料2-(1)は、ストロンチウムが0.8595モル、バリウムが0.0955モルで、ストロンチウムとバリウムのモル数の合計0.955モルに対するストロンチウムのモル比は0.9、バリウムのモル比は0.1となる。さらに、ストロンチウム、バリウム、ユウロピウム、ジスプロシウムの合計に対するユウロピウムの添加量が3モル%、同じくジスプロシウムの添加量が1.5モル%であり、ユウロピウムに対するジスプロシウムのモル比、すなわちDy/Euは0.5である。また、アルミニウムのモル比、すなわちAl/(Sr+Ba+Eu+Dy)は、化学量論比2.0を超えた2.05である。

[0049] 同様に、アルミニウムのモル比、すなわちAl/(Sr+Eu+Dy)を表6に示すように2.1から3.3の範囲で変化させた蓄光性蛍光体を作成し、それぞれ試料2-(2)ないし試料2-(13)として得た。なお、試料2-(9)すなわちアルミニウムのモル比が2.9の試料についてCu管球を用いた粉末X線回折分析を行い、回折図形を得た。これを図2に示す。

[0050] [表6]

条件	M=Sr+Ba (Sr=0.9、Ba=0.1) Eu=3モル%、Dy=1.5モル% (対M+Eu+Dy)
試料	Al/(M+Eu+Dy)
試料2-(1)	2.05
試料2-(2)	2.1
試料2-(3)	2.2
試料2-(4)	2.3
試料2-(5)	2.4
試料2-(6)	2.5
試料2-(7)	2.6
試料2-(8)	2.7
試料2-(9)	2.8
試料2-(10)	2.9
試料2-(11)	3.0
試料2-(12)	3.1
試料2-(13)	3.2
試料2-(14)	3.3

次に、これら試料2-(1)ないし試料2-(13)について、試料1-(1)と同様に、低照度条件(4200K蛍光ランプ/54lx/60分間)で励起し、残光輝度特性を調べた。その結果を、アルミニウムのモル比が2.3である他は同一条件である試料1-(4)とともに、比較例1の残光輝度を1とした場合の相対輝度として表7に示す。

[0051] [表7]

励起条件	F L (4200K)、54lx、60分間				
試料	残光輝度特性(相対値、比較例1=1.0として)				
	5分後	10分後	20分後	60分後	90分後
比較例1	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
試料2-(1)	1.60	1.61	1.66	1.93	2.00
試料2-(2)	1.78	1.83	1.93	2.33	2.44
試料2-(3)	2.03	2.14	2.26	2.79	2.95
試料1-(4)	2.00	2.12	2.23	2.76	2.81
試料2-(4)	2.00	2.13	2.24	2.76	2.84
試料2-(5)	1.99	2.11	2.23	2.70	2.82
試料2-(6)	1.98	2.10	2.23	2.68	2.80
試料2-(7)	1.88	1.91	2.03	2.45	2.59
試料2-(8)	1.80	1.83	1.95	2.35	2.49
試料2-(9)	1.72	1.75	1.88	2.27	2.40
試料2-(10)	1.63	1.68	1.79	2.18	2.31
試料2-(11)	1.56	1.60	1.68	1.99	2.17
試料2-(12)	1.48	1.55	1.65	1.96	2.12
試料2-(13)	1.38	1.42	1.55	1.94	2.06

この表7に示す結果より、試料2-(2)ないし試料2-(9)すなわちアルミニウムのモル比が2.1以上2.9以下において、比較例1に比べ残光輝度特性、特に5分後の初期残光輝度特性が比較例1と比べていずれも1.7倍程度をこえて優れており、なおかつ90分後の残光輝度特性が、比較例1に比べていずれも2倍程度をこえて優れていることがわかる。さらに、試料2-(3)ないし試料2-(6) (アルミニウムのモル比が2.2以上2.6以下)において、5分後の残光輝度特性が比較例1と比べて2倍程度かそれ以上であり、かつ90分後の残光輝度が比較例1と比べて2.8倍以上となって

おり、より好ましい優れた残光輝度特性を有していることがわかる。これらは、アルミニウムのモル比が2.0を超えることで、結晶中に歪みが生じることによるものと考えられる。しかし、試料2-(1) (アルミニウムのモル比が2.05)では、90分後の残光輝度特性が比較例1の2倍と優れているものの、5分後の残光輝度特性では比較例1の1.6倍程度の輝度向上にとどまっている。また、試料2-(10)ないし試料2-(13) (アルミニウムのモル比が3以上3.3以下)では、全体的に残光輝度の低下がみられる。これは、アルミニウムのモル比が増加することによって、副生成物として例えば(Sr, Ba) Al_2O_4 以外のアルミン酸塩などの生成が増加してくるためであると考えられる。

[0052] このことより、 MAl_2O_4 で表される化合物で、Mは、ストロンチウム(Sr)およびバリウム(Ba)からなる化合物を母結晶にする場合、ストロンチウムとバリウムとユウロピウムとジスプロシウムとのモル数の合計に対するアルミニウムのモル比、すなわち $\text{Al}/(\text{Sr} + \text{Ba} + \text{Eu} + \text{Dy})$ が2.1以上2.9以下のとき、優れた残光輝度特性をもつ蓄光性蛍光体となることがわかる。

次に、Mで表す金属元素がストロンチウム(Sr)およびバリウム(Ba)である場合について、バリウムの割合と、初期残光輝度特性について説明する。

まず、ストロンチウム(Sr)の原料として炭酸ストロンチウム(SrCO_3) 112.79g(0.764モル)に、バリウム(Ba)の原料として炭酸バリウム(BaCO_3)を37.69g(0.191モル)加え、さらに賦活剤としてのユウロピウムの原料として酸化ユウロピウム(Eu_2O_3)を5.28g(Euとして0.03モル)添加し、共賦活剤としてのジスプロシウム(Dy)の原料として酸化ジスプロシウム(Dy_2O_3)を2.80g(Dyとして0.015モル)添加し、さらにアルミニウム原料としてのアルミナ(Al_2O_3)を117.26g(Alとして2.3モル、すなわち $\text{Al}/(\text{Sr} + \text{Ba} + \text{Eu} + \text{Dy}) = 2.3$)加え、さらにフラックスとしてのホウ素(B)化合物としてホウ酸(H_3BO_3)を3.3g(すなわち原料に対して1.2質量%)添加し、ボールミルを用いて十分に混合する。この混合物を還元雰囲気中として窒素97%-水素3%混合ガス気流中で、1350℃の焼成温度で4時間焼成を行い、その後室温まで約1時間かけて冷却する。得られた焼成物を粉碎し篩分し#250メッシュを通過したものを蓄光性蛍光体の試料3-(7)とした。この試料3-(7)は、ストロンチウムが0.764モル、バリウムが0.191モルで、ストロンチウムとバリウムのモル数の合計0.955モルに対す

るストロンチウムのモル比は0.8、バリウムのモル比は0.2となる。さらに、ストロンチウム、バリウム、ユウロピウム、ジスプロシウムのモル数の合計に対するユウロピウムの添加量が3モル%、同じくジスプロシウムの添加量が1.5モル%であり、ユウロピウムに対するジスプロシウムのモル比、すなわちDy/Euは0.5である。また、アルミニウムのモル比、すなわちAl/(Sr+Ba+Eu+Dy)は、化学量論比2.0を超えた2.3である。

[0053] 同様にして、ストロンチウムとバリウムの配合比を表8に示すように、Sr:Ba=0.99:0.01~0.7:0.3の範囲で変化させた蓄光性蛍光体を作成し、それぞれ試料3-(1)ないし試料3-(6)、試料3-(8)および試料3-(9)として得た。なお、試料3-(7)についてCu管球を用いた粉末X線回折分析を行い、回折図形を得た。これを図3に示す。

[0054] [表8]

条件	$M = \text{Sr} + \text{Ba}$ $\text{Eu} = 3 \text{モル\%}$ 、 $\text{Dy} = 1.5 \text{モル\%}$ (対M+Eu+Dy) $\text{Al} / (\text{M} + \text{Eu} + \text{Dy}) : 2.3$	
試料	$\text{Sr} / (\text{Sr} + \text{Ba})$	$\text{Ba} / (\text{Sr} + \text{Ba})$
試料3-(1)	0.99	0.01
試料3-(2)	0.97	0.03
試料3-(3)	0.96	0.04
試料3-(4)	0.95	0.05
試料1-(4)	0.9	0.1
試料3-(5)	0.85	0.15
試料3-(6)	0.83	0.17
試料3-(7)	0.8	0.2
試料3-(8)	0.75	0.25
試料3-(9)	0.7	0.3

次に、これら試料3-(1)ないし試料3-(9)について、実験例1の試料1-(1)と同様に、低照度条件(4200K蛍光ランプ/54lx/60分間)で励起し、残光輝度特性を調べた。その結果を、ストロンチウムとバリウムの配合比が0.9:0.1である他は同一

条件である試料1-(4)とともに、前記比較例1の残光輝度を1とした場合の相対輝度として表9に示す。

[0055] [表9]

励起条件	F L (4200K)、54lx、60分間				
試料	残光輝度特性(相対値、比較例1=1.0として)				
	5分後	10分後	20分後	60分後	90分後
比較例1	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
試料3-(1)	1.90	1.82	1.74	1.64	1.56
試料3-(2)	1.98	1.95	1.89	1.98	1.95
試料3-(3)	1.99	1.98	1.94	2.08	2.04
試料3-(4)	2.00	2.01	1.99	2.17	2.12
試料1-(4)	2.00	2.12	2.23	2.76	2.81
試料3-(5)	1.83	1.95	2.02	2.35	2.40
試料3-(6)	1.77	1.87	1.93	2.13	2.17
試料3-(7)	1.69	1.76	1.81	1.94	1.97
試料3-(8)	1.37	1.52	1.60	1.64	1.64
試料3-(9)	1.02	1.12	1.20	1.28	1.25

この表9に示す結果より、試料3-(2)ないし試料3-(7)すなわちバリウムの割合が0.03以上0.2以下において比較例1に比べて残光輝度特性、特に5分後の初期残光輝度特性が比較例1に比べていずれも1.7倍程度かそれ以上と優れており、なおかつ90分後の残光輝度特性が比較例1に比べていずれも2倍程度かそれ以上と優れていることがわかる。さらに、試料3-(3)、試料3-(4)および試料1-(4)すなわちバリウムの割合が0.05以上0.1以下の条件において、5分後の残光輝度特性が比較例1に比べて略2倍となりより好ましく、また試料1-(4)および試料3-(5)すなわちバリウムの割合が0.1以上0.15以下の条件において、90分後の残光輝度特性が比較例1に比べて2.4倍以上と、より好ましい優れた残光輝度特性となることがわかる。しかし、試料3-(1)すなわちバリウムの割合が0.01では、初期の5分後の残光輝度特性は比較例1の1.9倍と優れているものの、90分後の残光輝度特性は比較例1の1.56倍程度となっている。また試料3-(8)および試料3-(9)すなわちバリウ

ムの割合が0.2を超えて0.25以上0.3以下では、相対的にストロンチウムの割合が減少してしまうこともあり、残光輝度が全体的に低下してしまっている。

- [0056] このことより、Mで表す金属元素がストロンチウムおよびバリウムからなる場合、Mに対するバリウムの割合、すなわち $Ba/(Sr+Ba)$ が0.03以上0.2以下のとき、優れた残光輝度特性をもつ蓄光性蛍光体となることがわかる。

なお、これらのMで表す金属元素がストロンチウムおよびバリウムからなる蓄光性蛍光体の発光波長を調べるため、上記の試料を発光スペクトル測定装置より測定すると、Mで表す金属元素がストロンチウムのみである蓄光性蛍光体と比較して、その発光波長のピークが若干短波長側にシフトしていることがわかった。このため、若干ではあるが、発光色が青みがかった色になっている。

[0057] (2)実施例2

次に、上記一実施の形態の別の実施例として、Mで表す金属元素の構成元素をバリウム(Ba)に変わってカルシウムを用いた例、すなわちMで表す金属元素がストロンチウム(Sr)およびカルシウム(Ca)である場合を説明する。

まず、ストロンチウム(Sr)の原料として炭酸ストロンチウム($SrCO_3$) 126.89g(0.8595モル)に、カルシウム(Ca)の原料として炭酸カルシウム($CaCO_3$)を9.56g(0.0955モル)加え、さらに賦活剤としてのユウロピウムの原料として酸化ユウロピウム(Eu_2O_3)を5.28g(Euとして0.03モル)添加し、共賦活剤としてのジスプロシウム(Dy)の原料として酸化ジスプロシウム(Dy_2O_3)を2.80g(Dyとして0.015モル)添加し、さらにアルミニウム原料としてのアルミナ(Al_2O_3)を117.26g(Alとして2.3モル、すなわち $Al/(Sr+Ca+Eu+Dy)=2.3$)加え、さらにフラックスとしてのホウ素(B)化合物としてホウ酸(H_3BO_3)を3.1g(すなわち原料に対して1.2質量%)添加し、ボールミルを用いて十分に混合する。この混合物を還元雰囲気中として窒素97%—水素3%混合ガス気流中で、1350℃の焼成温度で4時間焼成を行い、その後室温まで約1時間かけて冷却する。得られた焼成物を粉碎し篩分し#250メッシュを通過したものを蓄光性蛍光体の試料4-(5)とした。この試料4-(5)は、ストロンチウムが0.8595モル、カルシウムが0.0955モルで、ストロンチウムとカルシウムのモル数の合計0.955モルに対するストロンチウムのモル比は0.9、カルシウムのモル比は0.1となる。さ

らに、ストロンチウム、カルシウム、ユウロピウム、ジスプロシウムのモル数の合計に対するユウロピウムの添加量が3モル%、同じくジスプロシウムの添加量が1.5モル%であり、ユウロピウムに対するジスプロシウムのモル比、すなわちDy/Euは0.5である。また、アルミニウムのモル比、すなわちAl/(Sr+Ca+Eu+Dy)は、化学量論比2.0を超えた2.3である。

[0058] 同様にして、ストロンチウムとカルシウムの配合比を表10に示すように、Sr:Ca=0.997:0.003~0.8:0.2の範囲で変化させた蓄光性蛍光体を作成し、それぞれ試料4-(1)ないし試料4-(4)、試料4-(6)、試料4-(7)として得た。

[0059] [表10]

条件	$M = \text{Sr} + \text{Ca}$ $\text{Eu} = 3 \text{モル\%}$ 、 $\text{Dy} = 1.5 \text{モル\%}$ (対M+Eu+Dy) $\text{Al} / (\text{M} + \text{Eu} + \text{Dy}) : 2.3$	
試料	$\text{Sr} / (\text{Sr} + \text{Ca})$	$\text{Ca} / (\text{Sr} + \text{Ca})$
試料4-(1)	0.997	0.003
試料4-(2)	0.995	0.005
試料4-(3)	0.99	0.01
試料4-(4)	0.95	0.05
試料4-(5)	0.9	0.1
試料4-(6)	0.85	0.15
試料4-(7)	0.8	0.2

次に、これら試料4-(1)ないし試料4-(7)について、試料1-(1)と同様に、低照度条件(4200K蛍光ランプ/54lx/60分間)で励起し、残光輝度特性を調べた。その結果を、前記比較例1の残光輝度を1とした場合の相対輝度として表11に示す。

[0060] [表11]

励起条件	F L (4200K)、5 4 1 x、6 0 分間				
試料	残光輝度特性(相対値、比較例 1 = 1.0として)				
	5分後	10分後	20分後	60分後	90分後
比較例 1	1. 0 0	1. 0 0	1. 0 0	1. 0 0	1. 0 0
試料4-(1)	1. 5 4	1. 4 2	1. 3 7	1. 2 0	1. 1 2
試料4-(2)	1. 6 4	1. 5 4	1. 3 8	1. 2 0	1. 1 9
試料4-(3)	1. 5 4	1. 4 8	1. 3 9	1. 2 3	1. 2 1
試料4-(4)	1. 4 6	1. 4 6	1. 4 7	1. 3 9	1. 3 3
試料4-(5)	1. 3 8	1. 2 8	1. 2 2	1. 1 2	1. 1 8
試料4-(6)	1. 0 5	1. 0 0	0. 9 4	0. 9 1	0. 8 9
試料4-(7)	0. 4 2	0. 4 0	0. 3 6	0. 3 1	0. 2 9

この表11に示す結果より、試料4-(2)ないし試料4-(5)すなわちカルシウムの割合が0.005ないし0.1において比較例1に比べて、残光輝度特性、特に5分後の初期残光輝度特性が比較例1の1.4倍程度かそれ以上と優れており、なおかつ90分後の残光輝度特性が、比較例1に比べて1.2倍程度かそれ以上と優れていることがわかる。さらに、試料4-(2) (Mに対するカルシウムの割合が0.005)において5分後の残光輝度特性が比較例1の1.64倍とより好ましく、また試料4-(4) (Mに対するカルシウムの割合が0.05)において90分後の残光輝度特性が比較例1の1.33倍とより好しい優れた残光輝度特性を有していることがわかる。しかし、試料4-(1) (Mに対するカルシウムの割合が0.003)では、90分後の残光輝度特性が比較例1の1.12倍と、あまり効果がない。また試料4-(6)および試料4-(7) (Mに対するカルシウムの割合が0.15ないし0.2)では、相対的にストロンチウムの割合が減少してしまうこともあり、全体的に残光輝度が低下している。

[0061] このことより、Mで表す金属元素がストロンチウムおよびカルシウムからなる場合、Mに対するカルシウムの割合、すなわち $\text{Ca}/(\text{Sr}+\text{Ca})$ が0.005以上0.1以下のとき、Mであらわす金属元素がストロンチウムおよびバリウムによる蓄光性蛍光体には及ばずとも、従来の蓄光性蛍光体に比べて優れた残光輝度特性をもつ蓄光性蛍光体となることがわかる。

なお、これらのMで表す金属元素がストロンチウムおよびカルシウムからなる蓄光性

蛍光体の発光波長を調べるため、上記の試料を発光スペクトル測定装置より測定すると、Mで表す金属元素がストロンチウムのみである蓄光性蛍光体と比較して、その発光波長のピークが若干長波長側にシフトしていることがわかった。このため、若干ではあるが、発光色が黄みがかった色になっている。

[0062] (3) 実施例3

次に、上記一実施の形態のさらに別の実施例として、Mで表す金属元素がストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)およびカルシウム(Ca)である場合を説明する。

まず、ストロンチウム(Sr)の原料として炭酸ストロンチウム(SrCO_3) 119.84g (0.81175モル)に、バリウム(Ba)の原料として炭酸バリウム(BaCO_3)を18.85g (0.0955モル)加え、カルシウム(Ca)の原料として炭酸カルシウム(CaCO_3)を4.78g (0.04775モル)加え、さらに賦活剤としてのユウロピウムの原料として酸化ユウロピウム(Eu_2O_3)を5.28g (Euとして0.03モル)添加し、共賦活剤としてのジスプロシウム(Dy)の原料として酸化ジスプロシウム(Dy_2O_3)を2.80g (Dyとして0.015モル)添加し、さらにアルミニウム原料としてのアルミナ(Al_2O_3)を117.26g (Alとして2.3モル、すなわち $\text{Al}/(\text{Sr}+\text{Ba}+\text{Ca}+\text{Eu}+\text{Dy})=2.3$)加え、さらにフラックスとしてのホウ素(B)化合物としてホウ酸(H_3BO_3)を3.2g (すなわち原料に対して1.2質量%)添加し、ボールミルを用いて十分に混合する。この混合物を還元雰囲気中として窒素97%-水素3%混合ガス気流中で、1350℃の焼成温度で4時間焼成を行い、その後室温まで約1時間かけて冷却する。得られた焼成物を粉碎し篩分し#250メッシュを通過したものを蓄光性蛍光体の試料5-(4)とした。この試料5-(4)は、ストロンチウムが0.81175モル、バリウムが0.0955モル、カルシウムが0.04775で、ストロンチウムとバリウムとカルシウムのモル数の合計0.955モルに対するストロンチウムのモル比は0.85、バリウムのモル比は0.1、カルシウムのモル比は0.05となる。さらにストロンチウム、バリウム、カルシウム、ユウロピウム、ジスプロシウムのモル数の合計に対するユウロピウムの添加量が3モル%、同じくジスプロシウムの添加量が1.5モル%であり、ユウロピウムに対するジスプロシウムのモル比、すなわち Dy/Eu は0.5である。また、アルミニウムのモル比、すなわち $\text{Al}/(\text{Sr}+\text{Ba}+\text{Ca}+\text{Eu}+\text{Dy})$ は、化学量論比2.0を超えた2.3である。

[0063] 同様にして、バリウムを実施例1で好適であったMに対するモル比で0.1に固定し、ストロンチウムとカルシウムの配合比を表12に示すように、Ca:0.003〜0.2の範囲で変化させた蓄光性蛍光体を作成し、それぞれ試料5-(1)ないし試料5-(3)、および試料5-(5)ないし試料5-(7)として得た。

[0064] [表12]

条件	$M = Sr + Ba + Ca$ $Eu = 3 \text{ モル\%}$ 、 $Dy = 1.5 \text{ モル\%}$ (対M+Eu+Dy) $Al / (M + Eu + Dy) : 2.3$		
試料	$Sr / (Sr + Ba + Ca)$	$Ba / (Sr + Ba + Ca)$	$Ca / (Sr + Ba + Ca)$
試料5-(1)	0.897	0.1	0.003
試料5-(2)	0.895	0.1	0.005
試料5-(3)	0.89	0.1	0.01
試料5-(4)	0.85	0.1	0.05
試料5-(5)	0.8	0.1	0.1
試料5-(6)	0.75	0.1	0.15
試料5-(7)	0.7	0.1	0.2

次に、これら試料5-(1)ないし試料5-(7)について、試料1-(1)と同様に、低照度条件(4200K蛍光ランプ/54lx/60分間)で励起し、残光輝度特性を調べた。その結果を、前記比較例1の残光輝度を1とした場合の相対輝度として表13に示す。

[0065] [表13]

励起条件	FL (4200K)、54lx、60分間				
試料	残光輝度特性(相対値、比較例1=1.0として)				
	5分後	10分後	20分後	60分後	90分後
比較例1	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
試料5-(1)	1.85	1.87	1.90	1.88	1.92
試料5-(2)	1.92	1.99	1.95	2.17	2.22
試料5-(3)	1.92	1.99	1.99	2.23	2.25
試料5-(4)	1.92	2.03	2.17	2.40	2.40
試料5-(5)	1.31	1.38	1.42	1.58	1.58
試料5-(6)	0.65	0.78	0.77	0.79	0.78
試料5-(7)	0.52	0.51	0.51	0.51	0.48

この表13に示す結果より、試料5-(2)ないし試料5-(4) (バリウムの割合が0.1、カルシウムの割合が0.005以上0.05以下、すなわちバリウムとカルシウムの割合の合計は、0.105以上0.15以下)において、比較例1に比べ残光輝度特性、特に5分後の残光輝度特性が比較例1に比べていずれも1.9倍以上とすぐれており、なおかつ90分後の残光輝度特性が比較例1に比べていずれも2倍以上と優れていることがわかる。さらに、試料5-(4) (Mに対するバリウムの割合が0.1、カルシウムの割合が0.05すなわちバリウムとカルシウムの割合の合計は、0.15)において90分後の残光輝度特性が比較例1の2.4倍とより好ましい優れた残光輝度特性を有していることがわかる。しかし、試料5-(1) (Mに対するカルシウムの割合が0.003)では、90分後の残光輝度特性が比較例1に比べて2倍未満となっており、また試料5-(5)ないし試料5-(7) (Mに対するバリウムの割合が0.1、カルシウムの割合が0.1以上0.2以下、すなわちバリウムとカルシウムの割合の合計は、0.2以上0.3以下)では、相対的にストロンチウムの割合が減少してしまう等のため、残光輝度が全体的に低下しており、特に試料5-(6)と試料5-(7)では、比較例1を下回っている。

[0066] これら試料5-(1)ないし試料5-(7)のほかにも、バリウムおよびカルシウムの配合比を変化させて実験を行ったが、いずれも、バリウムの割合の好適な範囲は、0.03以上0.145以下であり、カルシウムの好適な範囲は0.005以上0.05以下であり、かつバリウムおよびカルシウムの割合の合計の好適な範囲は、0.035以上0.15以下であることが確認された。

このことより、Mで表す金属元素がストロンチウム、バリウムおよびカルシウムからなる場合、Mに対するバリウムの割合、すなわち $Ba / (Sr + Ba + Ca)$ が0.03以上0.145以下であり、Mに対するカルシウムの割合、すなわち $Ca / (Sr + Ba + Ca)$ が0.005以上0.05以下であり、かつMに対するバリウムおよびカルシウムの割合の合計、すなわち $(Ba + Ca) / (Sr + Ba + Ca)$ が0.035以上0.15以下のとき、Mであらわす金属元素がストロンチウムおよびバリウムによる蓄光性蛍光体には及ばずとも、優れた残光輝度特性をもつ蓄光性蛍光体となることがわかる。

[0067] なお、これらのMで表す金属元素がストロンチウム、バリウムおよびカルシウムからなる蓄光性蛍光体の発光波長を調べるため、上記の試料を発光スペクトル測定装置

より測定すると、Mで表す金属元素がストロンチウムのみである蓄光性蛍光体と比較して、その発光波長のピークのシフトはあまり見られなかった。このことは、バリウムが存在することで短波長側にシフトする作用と、カルシウムが存在することで長波長側にシフトする作用とが打ち消しあっているためであろうと推察される。これらのことより、Mで表す金属元素をストロンチウム、バリウムおよびカルシウムとすることで、発光波長のシフトを抑え、かつ残光輝度特性の改善された蓄光性蛍光体を得られることがわかった。

産業上の利用可能性

- [0068] 本発明は、自動車トランクの脱出用リリースハンドルや地下鉄、トンネル、船舶、航空機内などにおける避難誘導用安全標識など、低照度環境において使用するセーフティ用途に利用可能である。

請求の範囲

- [1] MAl_2O_4 で表される化合物で、Mは、ストロンチウム(Sr)およびバリウム(Ba)からなる化合物を母結晶にすると共に、
賦活剤としてユウロピウム(Eu)を添加し、
共賦活剤としてジスプロシウム(Dy)を添加する蓄光性蛍光体であって、
ユウロピウム(Eu)の添加量は、Mで表す金属元素とユウロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)のモル数の合計に対するモル%で1.5%を超え5%以下であり、
ジスプロシウム(Dy)の添加量は、ユウロピウム(Eu)に対するモル比で $0.3 \leq \text{Dy}/\text{Eu} \leq 2$ であり、
アルミニウム(Al)の割合は、Mで表す金属元素とユウロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)のモル数の合計に対して、モル比で2.1以上2.9以下であり、
Mに対するバリウム(Ba)の割合が、 $0.03 \leq \text{Ba}/(\text{Sr} + \text{Ba}) \leq 0.2$ であることを特徴とした蓄光性蛍光体。
- [2] MAl_2O_4 で表される化合物で、Mは、ストロンチウム(Sr)およびカルシウム(Ca)からなる化合物を母結晶にすると共に、
賦活剤としてユウロピウム(Eu)を添加し、
共賦活剤としてジスプロシウム(Dy)を添加する蓄光性蛍光体であって、
ユウロピウム(Eu)の添加量は、Mで表す金属元素とユウロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)のモル数の合計に対するモル%で1.5%を超え5%以下であり、
ジスプロシウム(Dy)の添加量は、ユウロピウム(Eu)に対するモル比で $0.3 \leq \text{Dy}/\text{Eu} \leq 2$ であり、
アルミニウム(Al)の割合は、Mで表す金属元素とユウロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)のモル数の合計に対して、モル比で2.1以上2.9以下であり、
Mに対するカルシウム(Ca)の割合は、 $0.005 \leq \text{Ca}/(\text{Sr} + \text{Ca}) \leq 0.1$ であることを特徴とした蓄光性蛍光体。
- [3] MAl_2O_4 で表される化合物で、Mは、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)およびカルシウム(Ca)からなる化合物を母結晶にすると共に、
賦活剤としてユウロピウム(Eu)を添加し、

共賦活剤としてジスプロシウム(Dy)を添加する蓄光性蛍光体であって、
ユウロピウム(Eu)の添加量は、Mで表す金属元素とユウロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)のモル数の合計に対するモル%で1.5%を超え5%以下であり、
ジスプロシウム(Dy)の添加量は、ユウロピウム(Eu)に対するモル比で $0.3 \leq \text{Dy} / \text{Eu} \leq 2$ であり、
アルミニウム(Al)の割合は、Mで表す金属元素とユウロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)のモル数の合計に対して、モル比で2.1以上2.9以下であり、
Mに対するバリウム(Ba)の割合は、 $0.03 \leq \text{Ba} / (\text{Sr} + \text{Ba} + \text{Ca}) \leq 0.145$ であり、
Mに対するカルシウム(Ca)の割合は、 $0.005 \leq \text{Ca} / (\text{Sr} + \text{Ba} + \text{Ca}) \leq 0.05$ であり、

かつMに対するバリウム(Ba)およびカルシウム(Ca)の割合の合計は、 $0.035 \leq (\text{Ba} + \text{Ca}) / (\text{Sr} + \text{Ba} + \text{Ca}) \leq 0.15$ であることを特徴とした蓄光性蛍光体。

- [4] アルミニウム(Al)化合物と、ストロンチウム(Sr)化合物と、バリウム化合物(Ba)と、ユウロピウム(Eu)化合物と、ジスプロシウム(Dy)化合物とを各元素が下記のモル比になるように混合し、還元雰囲気中にて焼成し、その後冷却、粉碎することを特徴とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蓄光性蛍光体の製造方法。

$$\begin{aligned} 0.015 < \text{Eu} / (\text{Sr} + \text{Ba} + \text{Eu} + \text{Dy}) &\leq 0.05, \\ 0.3 &\leq \text{Dy} / \text{Eu} \leq 2, \\ 0.03 &\leq \text{Ba} / (\text{Sr} + \text{Ba}) \leq 0.2, \\ 2.1 &\leq \text{Al} / (\text{Sr} + \text{Ba} + \text{Eu} + \text{Dy}) \leq 2.9 \end{aligned}$$

- [5] アルミニウム(Al)化合物と、ストロンチウム(Sr)化合物と、カルシウム化合物(Ca)と、ユウロピウム(Eu)化合物と、ジスプロシウム(Dy)化合物とを各元素が下記のモル比になるように混合し、還元雰囲気中にて焼成し、その後冷却、粉碎することを特徴とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蓄光性蛍光体の製造方法。

$$\begin{aligned} 0.015 < \text{Eu} / (\text{Sr} + \text{Ca} + \text{Eu} + \text{Dy}) &\leq 0.05, \\ 0.3 &\leq \text{Dy} / \text{Eu} \leq 2, \\ 0.005 &\leq \text{Ca} / (\text{Sr} + \text{Ca}) \leq 0.1, \end{aligned}$$

$$2.1 \leq \text{Al} / (\text{Sr} + \text{Ca} + \text{Eu} + \text{Dy}) \leq 2.9$$

- [6] アルミニウム(Al)化合物と、ストロンチウム(Sr)化合物と、バリウム(Ba)化合物と、カルシウム(Ca)化合物と、ユウロピウム(Eu)化合物と、ジスプロシウム(Dy)化合物とを各元素が下記のモル比になるように混合し、還元雰囲気中にて焼成し、その後冷却、粉碎することを特徴とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蓄光性蛍光体の製造方法。

$$0.015 < \text{Eu} / (\text{Sr} + \text{Ba} + \text{Ca} + \text{Eu} + \text{Dy}) \leq 0.05、$$

$$0.3 \leq \text{Dy} / \text{Eu} \leq 2、$$

$$0.03 \leq \text{Ba} / (\text{Sr} + \text{Ba} + \text{Ca}) \leq 0.145、$$

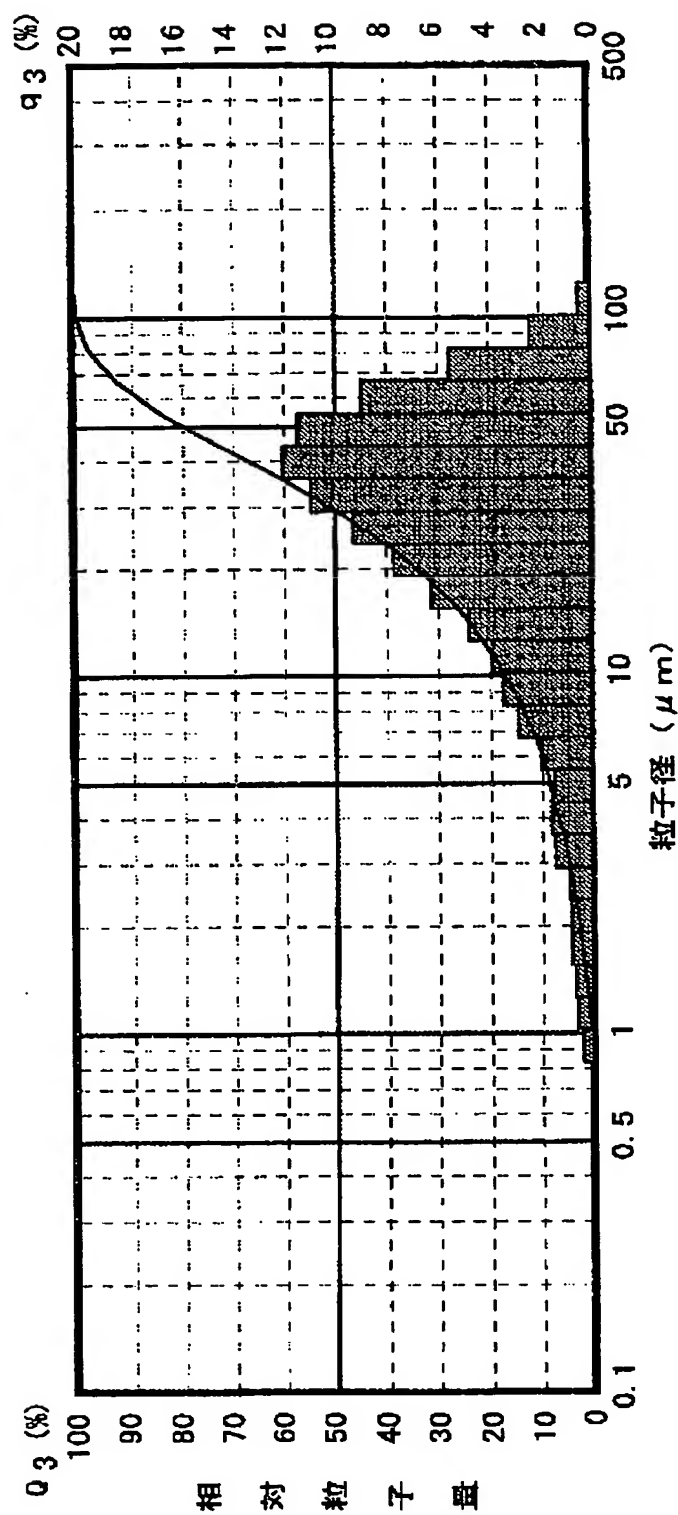
$$0.005 \leq \text{Ca} / (\text{Sr} + \text{Ba} + \text{Ca}) \leq 0.05、$$

$$0.035 \leq (\text{Ba} + \text{Ca}) / (\text{Sr} + \text{Ba} + \text{Ca}) \leq 0.15、$$

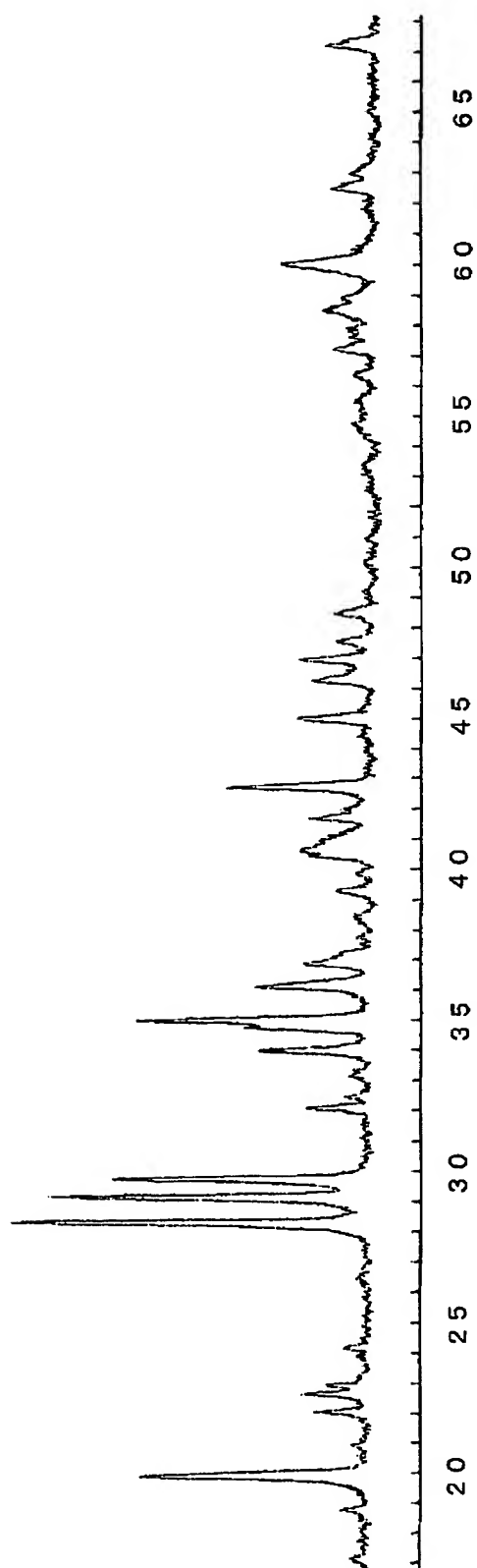
$$2.1 \leq \text{Al} / (\text{Sr} + \text{Ba} + \text{Ca} + \text{Eu} + \text{Dy}) \leq 2.9$$

- [7] 原料中に、フラックスとしてホウ素化合物を添加し焼成することを特徴とする請求の範囲第4項、第5項または第6項記載のアルカリ土類金属アルミン酸塩蓄光性蛍光体の製造方法。

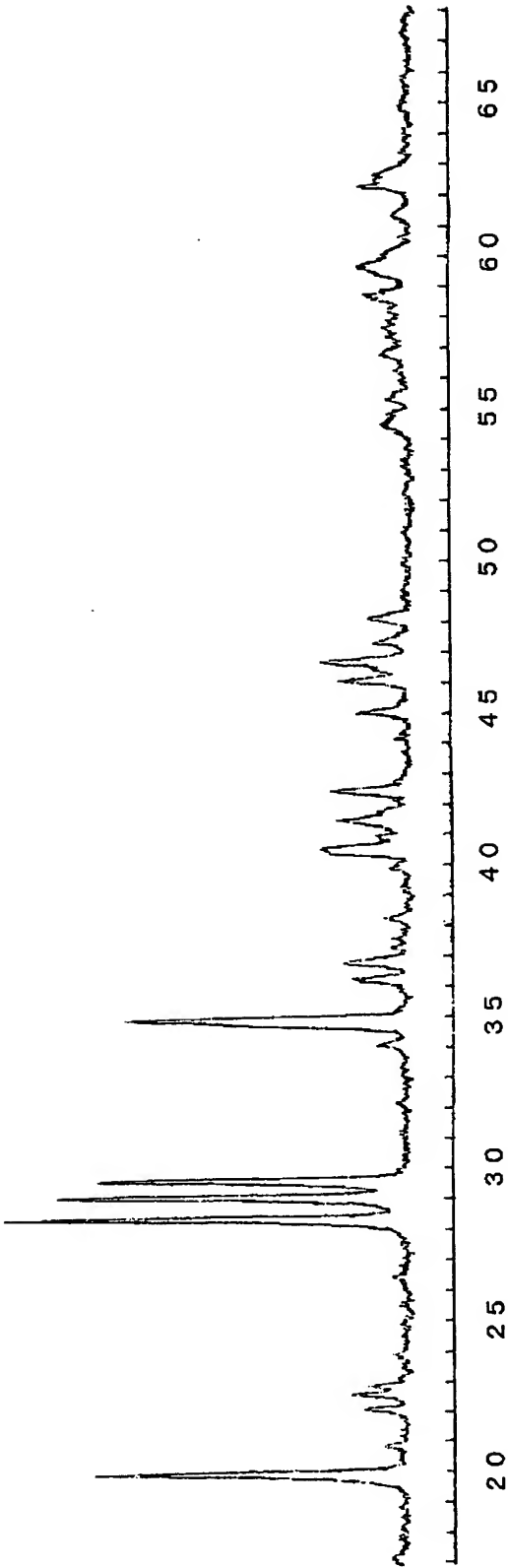
[図1]



[2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016400

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09K11/55

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C09K11/55

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1940-1992 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1996
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1992 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN), ERGISTRY (STN), JICST (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 7-11250 A (Nemoto & Co., Ltd.), 13 January, 1995 (13.01.95), Full text & EP 622440 A1 & US 5424006 A	1, 2, 4, 5, 7 3, 6
X Y	JP 8-127772 A (Nemoto & Co., Ltd.), 21 May, 1996 (21.05.96), Full text & EP 710709 A1 & US 5686022 A	1, 2, 4, 5, 7 3, 6
Y	GB 1190520 A (Philips Electronic and Associated Industries Ltd.), 06 May, 1970 (06.05.70), & DE 1806751 A	3, 6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 January, 2005 (07.01.05)

Date of mailing of the international search report
15 February, 2005 (15.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C09K11/55		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C09K11/55		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1940-1992年		
日本国公開実用新案公報 1971-1992年		
日本国登録実用新案公報 1994-1996年		
日本国実用新案登録公報 1996-2004年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CAPLUS (STN)、REGISTRY (STN)、JICST (JOIS)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 7-11250 A (根本特殊化学株式会社) 1995. 01. 13, 全文 & EP 622440 A1 & US 5424006 A	1, 2, 4, 5, 7 3, 6
X Y	JP 8-127772 A (根本特殊化学株式会社) 1996. 05. 21, 全文 & EP 710709 A1 & US 5686022 A	1, 2, 4, 5, 7 3, 6
Y	GB 1190520 A (Philips Electronic and Associated Industries Limited) 1970. 05. 06 & DE 1806751 A	3, 6
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって、出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 07. 01. 2005		国際調査報告の発送日 15. 2. 2005
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 田村 聖子 電話番号 03-3581-1101 内線 3483